

(11)Publication number:

53-045395

(43)Date of publication of application: 24.04.1978

(51)Int.CI.

CO8G 63/34

(21)Application number: 51-119007

(71)Applicant: TEIJIN LTD

(22)Date of filing:

05.10.1976

(72)Inventor: HASHIMOTO SATOSHI

**OKUMURA NORIYA** KAZAMA SEIJI

## (54) PREPARATION OF POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an aromatic polyester having high softening point and excellent whiteness by the polycondensation of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid in the presence of a specific catalyst.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 19日本国特許庁

# 公開特許公報

① 特許出願公開 3-45395

f) Int. Cl.²C 08 G 63/34

識別記号

②日本分類 庁内整理番号 26(5) D 12 7455-45 26(5) D 101.21 7455-45 13(9) G 42 7229-4 A **匈公開** 昭和53年(1978) 4月24日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 11 頁)

砂ポリエステルの製造方法

願 昭51-119007

②出 願 昭51(1976)10月5日

仰発 明 者 橋本怜

松山市福角町甲51-101

同

20特

奥村宣也

愛媛県伊豫郡砥部町宮内字西代 甲550-40

仰発 明 者 風間清司

松山市三町424-21

⑪出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

@代 理 人 弁理士 前田純博

191 afti z

1. 凭明の名所

ポリエステルのは遊万仏

2. 译存前米の应用

(1) 少なくとも一切の二自心性芳香族カルボン
つのグリコールエステル及び/又はそのほぼ合体を領が合反心せしめてポリエステルを設
進するに際し、世初合反心強雄として下記一
吸式(1)

Ti(OR). .....(1)

〔式中、Rはアルキル岳を示す。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式(11)

(1)

で扱わされる芳香版トリカルボン鞭又はその 雌水物とを予め反応せしめて似られる反応生成 物を使用することを特徴とするポリエステル の製品方法。

(2) 审福合反応触兆が下記一般式(1)

Ti (OR), ......(1)

 (式中、Rはアルキル基を示す。]
 で及わされるチタン化合物と該チタン化合物 1 モルに対し 1/2 ~ 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> モルの用音の下記一般式(B)

(в)

で扱わされる庁爵族トリカルボンや父はその 無水物とを予め反応せしめて得られる反応生 成めである特許確求の範囲第1項記録の世リエステルの製遊方法。

(3) 电调合反応触媒の一方の反心成分であるチョン化合物が下記一般式(j)

Ti (OR). .... (I')

式中、 n は淡米放る又は 4 リフルキル・\*\* を示す。

で表わされるチタン化合物である特許前求の 範囲形1項又は第2項記載のポリエステルの 製造方法。

(4) 二官 配性 方 香 族 カ ル ボ ン 酸 の グ リ コ ー ル エ ス テ ル が テ レ フ タ ル 酸 の エ チ レ ン グ リ コ ー ル エ ス テ ル で ある 待 杵 續 水 の 延 明 出 1 収 ~ 3 3

項いずれか)消泥板のサーステルの製造方 は。

## 3. 错明の再組な説明

な活場はポリエステルの設済方法、特に協敢 化点で且つ色製の良好な芳香展ポリエステルを 以内する方法に関するものである。

二年は性方が成カルボンツとグリコールとを 上たるは成成分とする方形成ポリエステルは、 その破滅的、物理的、化学的性能が複れなになる ため、治难、フィルム、その他の成型物ににかい 利用されている。方作成ポリエステルのなかで も、特にテレフタル役を主たるお成分としてい チレングリコール、テトラノチレンクロール、 ヘキサメチレングリコールとはシクロールは ・ 1,4 ーシメチロールを主たるグリコール成分 とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル※のエチレングリコールエステル及び/又はその低値合体を減叶下原然して直端合反応せしめることによつて型出る

た後者の方法では。一チタン酸が发育し場いなど、その深分、激化いが容易でなく、いずれも 上等的に採用するには確当な方法でない。しか もこれらの方法では飲化点の低いポリエステル しか付られない。そして、この欠点は吸望場、 ほに神機、フィルム等の加工時のスカムの選出 及び得られる製品の提供等の原因になる。

本電明者はチタン化合物を使用して構成化点ではつ色調の良好な世リエステルを最高合せしめる方法について 飛動研究した結果、 鬼場合会 パップト でとして チタンテトラブトキンド とぶ はいけい で で 明することによって 上記目的を 遅成 いいる ことを 切つた 「 本 未明け、この 知見に 証 の で ある。

明ち、本強明は少なくとも一幅の二官派性方 作族カレボン腰のグリコールエステル及び/X はその吸収台外を取称合及応せしめてポリエス テルを製造するに際し、戦前合反応機嫌として F記一般式(1) れている。この近域合成とは酸煤を使用することによってはじめて内のでした。 はつ暗品値ののある 製品が得られるものであり、これに使用する 収集の帰還によって以応速度、得られる
双品の品質が大きく左右される。

低来より、雙れた東城台級鍵地を介している ものとしてテトラブチルチタネートの明きチタン化合物が到られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは厳色を帯び易く、非に工窓的生産を 暖が沿られる機関の資便用した場合は、別られるポリエステルは農色を帯び易く、非に工窓的生産地 暖が沿られる機関の資便用した場合は、別られるポリエステルは農色な黄色を置し、ほつ飲化 点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合のは色を 的止する方法がいくつか投資されている。 即ち、 特公昭 4 8 - 2 2 2 9 5 公 報には水炭化チタン を使用する方法が示されており、 待公昭 4 7 -2 6 5 9 7 5 公 報には。 - チタン酸を使用する 方法が示されている。 しかしながら、 前者の方 法では水炭化チタンの粉末化が容易でなく、ま

Ti (OR). .....(1)

【八中、 R は アルキル塩を示す。 】 で 扱わされるチタン に 台 内 と 下 近 − 以 代(3)

で表わされる方形版トリカルボン酸父はその照水物とを予め反応せしめて付られる反応生成内を使用することを特徴とするポリエステルのが 当方法である。

本 代明 で使用する 二官能性 カルボン 吸のグリコールエステルは 如何なる方法によつ ても 請されたもの であつても よい。 飛者二官能性カルボン で又はそのエステル形成性 減事 体とを 脂熱 反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官派性カルボン版とはテレフクル服を主たる対果とし、そのエステル形成性高海体としては炭素数 ~4のアルキルエステル、フエニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル般以外の二官院性庁が族カルボン液、例えばイソフタル酸、ナフタリン

シカルボン酸、シフェニールボン酸、シフェニールメクンシカルボン酸、シフェニルエーテルシカルボン酸、シフェニルエーテルシカルボン酸、シフェニルエーテルシカルボン酸、シフェニルエーテルシカルボン酸。 アンピカルボン酸 の一番を通りには 能性 があれる でいまな では でいまな では でいまな では でいまな では でいまな では でいまな では ない の に は に ない かいボン酸 の に は に ない の に な に は に ない の に な に は は な 体 で は き 換え て も よい。

グリコールとはエチレングリコールを下たる 対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、 ほにエチレンオキサイドが外ましく使用される。 その他テテトラメチレングリコール、トリメチレ ングリコール、シクロヘキサンー1・4ージメタ ノール等の脂肪族、脂康族グリコールであつて もよい。

かかる波成分とグリコール成分とからグリコ

媒は、下記一般式(1)

Ti (OR), .....(1)

「八小、 R は フ ルキ ル 基 で あ り 、 特 に ブ ロ ピ ル 版 父 は ブ チ ル 版 が 好 ま し い 。 ) で 我 わ さ れ る チ タ ン 化 合 羽 ( 好 ま し ( は チ タ ン テ ト ラ ブ ロ ポ キ シ ド 乂 は チ タ ン テ ト ラ ブ ト キ シ ド ) と 下 化 一 ペ ホ(B)

(в)

でありされる芳香族トリカルボン博义はその順、水物との反応生成物であり、この反応は、解媒に芳香族トリカルボン湖の一部又は全部を解析し、これにチタン化合物を腐下し、〇 で〜200元の機では上反応させればよい。この際の反応比力は特に副限立く、常比で元分である。なお、解媒としては芳香族トリカルボン 破又はその無水物の一部又は全部を結解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合杓と芳季嵌トリ

- ルエステル及び/乂は<u>A-Q</u> 低風合体を製造す る方法は、俯えばポリエ ンチレフタレート の甘成康料であるテレフタル腰のエチレングリ コールエステル及び/父はその眩滅台体につい て説明すると、テレフタル波とエチレングリコ ールとを政後エステル化反応せしめるか、テレ フタル牧の氏説アルキルエステルとエチレング リコールとをエステル父校反応せしめるか父は テレフタル波にエチレンオキサイドを付加及心 せしめる方法が一枚に強引される。これらの反 心には任ぜの欺骗を沙用することができるが、 本省国の目的を勘采し、色調に想必律を及ぼさ ないものを選択して使用するのが好ましい。特 にエステル交換法を採用する場合は、承署明に おいて資源合反応艦機として週間する芳森族ト リカルボン似义はその無水物とチタン化合物と の反応生成物をエステル交換触媒としても使用 することができ、こうすることは好ましいこと でもある。

本発明の方法において使用する磁磁合反応照

カルボン酸又はその無水物とのモル比は広い低出をとることができるが、チタン化合物があまりに多いと対られるポリエステルの色温や飲化点が近化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると東的合反応が充分に進行し渡くなる傾向があるため、チタン化合約1・セルに対し方符終トリカルボン酸又はその黒水物を1/2~2<sup>1</sup>/2モルの別合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と居作版トリカルボン課义はその照水物との反応生成物
(以下序を族トリカルボン棚チタンと言う)は、そのまま使用しても、またアセトン等によって
係結构製して用いてもよい。 のまりに少ないでは
に別殴する必要はないが、 あまりに少ないい た
分な重点合反応 建皮が得られず、 逆に のは と が
自があるので、 通常 ポリエステルが 黄色に なる 傾
値 州する二官 能性 カルボン 酸 成 分に対 しチタン

本の明における頂部合反応は、特別な条件を は用する必要はなく、二官総性カルボン酸のグロールエステル及びノ又はその延れ合体には の反応せしめてポリエステルにする際には される条件が任意に採用される。ポリエチレン を関わる条件が任意に採用される。ポリエチレン が開めたけいたが、一般にしたテレンク の吸取を体を残圧下、その触点以上300 は下の程度に加熱して発生するグリコールを解

併用することもできる。

実質的に熱可塑性を失わない程度の最の三官能以上の多官能性化合物を共産合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の感加剂、例えば存色間、競消削、蜜光増白剤、安定剤、雲外線吸収剂、エーテル結合防止剤、易染化剤、罹燃化剤、形成防止剂等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本語明を更に詳述ルックをあげてであり、 [4] はオルック はま 定 で あり、 [4] はオルック は な で で あり な ら で で む は で で あ る 。 の か で で か な 後 し の で で も の か か で か な な か 中 な で で 色 を 製 的 り し ン で は を の か か に と を の か た と を の か た と と の と い 程 は の か に と を で が た と い 程 内 の 皮 か が に と を で が た と で が た と で が た と で が た と で が た と で が た と で が た と で が た と で が た と で か に た い 程 内 の 皮 合 が た と で か に た い 程 内 の 皮 合 が た と で に た い 程 内 の 皮 ら が に と と で に と な に と な に と な に と な に と な に と な に と な に と な に に と な に と

去することによつて重心 応せしめる方法が 採用される。また、芹春 リカルボンタチタ ンをエステル父供胜謀としても更用する場合、 そのエステル交換发心にも背別の条件を採用す る必要はなく、何えばポリエチレンテレフタレ ートの場合には、耐心量の方在底トリカルボン 雙チタンを掘りした火心形合物 (テレフタル機 の送機アルキルエステルとエチレングリコール 又はこれらとこれらの皮膚化成物との発合物) を発生、君子の別生下(遊常)のKgノ同場度以 F) 义は若干の硬比下(唯名50 mill/程度 Le) 150~250tに油外し、 も生するフルコー ルを報去することによつてエステル交換反応せ しめた後、次いで直磁音反応を完新せしめれば よい。

なめ、本発明を実施するに当つて、付られるポリエステルの末端に単官能化合物、例えばベンジル安息香幣、フェノールスルホン版場、トーヒドロキシブロベンスルホン版場帯を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが

### 実施例]

#### (4) 微雄の調製

エタノール 2.5 部にトリメリット級 0.80 部(ダモル)を 診解した後、チタンテトラブトキシド 0.6 4 部(又モル)を 商下し、 忽然中常性の下 8 0 でに保持して 6 0 分割反び熱咳せしめた。 反応熟成後常温に冷却し、アセトン 1 5 部を加え、析出物を M5 C 2 出 批 を りいて 2 時 樹 乾燥 せ しめ ね に で 2 時 樹 乾燥 せ し め れ た 反応 生 成 物 の 1 Rチャート が 3 1 図で あり、そのチタン含有 量は 1 1.5 重 届 パーセントであつた。

クノールが留出した。

チルホスフェー ここで安定明としてト トの18部及び発病剤として二酸化チタン 4.85 30 を応用し、しかる後反応混合物を攪 桿板及びエチレングリ習出コンデンサーを設 けた灰龙緑に桜し、230tから285tに 徐々に作用すると共に君里から 1 ##18 の無異 死に圧力を下げながら重磁合反応せしめた。 全重福合反応時期3時間30分で〔•〕0.650 のポリマーを携た。このポリマーの軟化点は 2 6 1.8 t、色满枝上纸 8 2.0、 b 值 3.1 で あつた。

比較のため上記例で得た折出物の代りにチ タンテトラブトキシド O. 1 7郡を使用する以 外は上記回と同様に災応せしめた。借られた ポリマーの [a] は O. 6 O O 、色韻は L 値 7 8.0、 実施例 3 b 飯 1 C. 5、 数化点は 2 5 8.3 t であつた。

#### 定脑例 2

実施例1-1内で用いたエステル交換反応装置

020部を用いて火焼例1一回と同様に反応せ しめた。精巣は第1長に示す通りであつた。

Γ	 <b>於</b>	えポリマ	!リマー特性			
実験番号	トリメリツ	ナクンテト	(+)	<b>秋</b> 化点	色	44
	ト放 (モル)	ラブトキシ ド (モル)		(t)	L	ь
3-1	3	1	0.4 5 1	2 6 2.0	B 1.5	3.1
3 - 2	2	1	0.652	261.8	8 2.0	3.2
3 – 3	1	1	0.648	26].8	g 1.0	3,0
3 - 4	0.5	i	0.605	259.8	8 1.3	1.3
3 - 5	0.2	1	0.600	259.5	8 0.0	5.3

火炬湖2において、実施例1一州で得た折出 物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラ 一下 0.0 2 部を磁加する以外は天鵝湖 2 と同様 に反応せしめた。得られたポリマーの (\*) は 0.642、軟化点は262.9℃、色調は上値

にジメチルテレフタレート970部、エチレン マンガン 0.306 グリコール640歩及び 郎を仕込み、140tから230tに加然し、 反応の結果生成するメクノールを留去せしめな がらエステル交換反応せしめた。反応明始後の 時間40分で内値は230℃に送し、320% のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフェート 0.238部及び俺前州として二級電チタン4.85 都を添加し、更に実施例1-(1)で得た折出物 0.20 部を相え、実施例1 - 何と同樣に収解合 はばせしめた。供られたポリマーの〔•〕は0.642、 "软化点は262.3 t、色調はL fil 83.1、 b fil 3.2 であつた。

実施例1-(4)においてチクンテトラブトキシ ドとトリメリツト酸のモル捌合を第1長に示す ように横々変える以外は実施例1一(1)と同様に 反応せしめ、失々の析出物を得、失々の析出物

82.8、 6鎖4.5 であつた。

#### 英胞网 5

実施例2において酢酸マンガンの代りに外位 マグネシウム 0.7 6郷を使用し、ほつトリメチ ルホスフェートの代りに正リン酸 C. 4 2 6 部を 使用する段外は実施例のと問題に反応せしめた。 掛られたポリマーの (\*) は 0. 6 4 5、 軟化原11 261.9 年、但期は上版80.1、日出出7であ つた。

## R 版 纳 6 ~ 8

実施例1-例においてトリメリット扱い代り にトリメシン酸(2モル)、ヘミメリツト液 (2モル)、無水トリノリコト般(2ニレ)を 使用する以外は火炬内1-(1)と同様に反応せし めて天々の祈問物を得、天々の折出物の20部 を用いて実顧例2と同様に反応せしめた。特果 は別2投に示す馗りであつた。

方香冻トリカ ルボン(物

生成ポリマーイイ世

チタン化合物・〔\*〕 依化点 色 淵 (t) L b

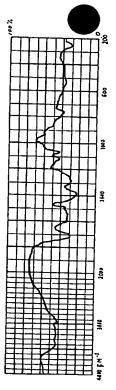
チタンテトラブトキンド 0.647 261.7 80.0 3.2 実施例5 トリノシン使

# 7 へもメリット時 0.638 2620 798 38 〃 B 悪水トリメリット酸 0.654 261.9 78.1 3.6

4. 凶而の肉質な説明

国はチタンテトラブトキシドスモルとトリメ リツト敵ダモルとを反応せしめて得られる反応 生成物 (本発明の重縮合反応無礙) の 1 P.チャ ートである。

> 特許出源人 帝 人 株 式 会 社 **B** - 1 代姻人 弁姆士 ш



## 手続補正書

昭和52年11月 /5日

特許庁長官殿

1. 事件の実施

特類網 51 -- 119007 分

2 全町の名称

ポリエステルの製造方法

3. 胸形形形合名

事件等10個於一門香油粉入。

大阪市東区南本町1丁目11番地 300) 帝 人 株 近 会 社 优美者 九二鬼 告 云

東京都下代出区内平町2 1711 番上号 雅 组 电 6

衛 人 作 武 在, 社内 理路型 (506 4 4 8 1 ) 22 ) (1)

5. 辅光、复杂

6. 新正の内容

52.11.15 (1) 本風明融書を別紙訂正明細書の基旦訂正する。

1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン 酸のグリコールエステル及び/又はその低重 合体を重縮合反応せしめてポリエステルを製 **逸するに誤し、重縮合反応触媒として下記** 般式(I)

Ti (OR), .....(I)

〔式中、 B はアルキル蕞を示す。 〕 て扱わされるチタン化合物とトリメリット酸、 へミメリット酸及びこれらの無水物よりなる 群から選ばれる芳香族トリカルポン像とを予 め反応せしめて得られる反応生成物を使用す ることを特象とするポリエステルの製造方法。

2 宣総合反応放យが下記一般式(1)

Ti (OR)4 ..... (I)

(式中、Bはアルキル書を示す。)

で表わされるチタン化合物 3 発明の辞職な説明 1 モルに対し 1/2~ 2% 異 の割合のトリメ リット娘、ヘミメリット酸及びとれらの無水 物よりなる無から決ばれる芳香施トリカルボ ン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成 物である特許請求の範囲第1項記載のポリエ ステルの製造方法。

3 重縮合反応触媒の一方の反応成分であるチ タン化合物が下記一般式 (I')

Ti (OR') ..... (I')

/式中、R'は炭素数3叉は6のアルキル しあを示す。

て表わされるチタン化合物である特許請求の 範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの 製造方法。

4. 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエ ステルがテレフタル酸のエチレングリコール エステルである特許胡求の範囲第1項~第3 頃いずれか1項記載のポリエステルの製造方 Æ.

値のある製品が得られるものであり、これに使 用する触媒の種類によつて反応速度、得られる 製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重縮合触媒能を有している ものとしてテトラブチルチタネートの別きチタ ン化合物が知られている。しかしながら、かか るチタン化合物を使用した場合、丹られるポリ エステルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速 度が得られる程度の益便用した場合は、得られ るポリエステルは適色な資色を呈し、且つ軟化 点も低下する。

かかるチョン化合物を使用した場合の滑色を 防止する方法がいくつか提案されている。即ち、 好公昭 48-2229号公報には 水素化テタンを使 用する方法が示されており、 好公昭 47-26597 **号公報にはαーチタン酸を使用する方法が示さ** れている。しかしながら、前者の方法では水岩 化チメンの粉末化が容易でなく、また後者の万 法ではαーチタン酸が変質し易いなど、その保 4、収扱いが容易でなく、いずれも工業的に採

.本発明はポリエステル おおと、特に高軟 化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを 数益する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルポン酸とグリコールとを 主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、 その根依的、物理的、化学的性能が優れている ため、破雑、フイルム、その他の成型物に広く 利用されている。芳香族ポリエステルのなかで も、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エ チレングリコール、テトラメチレングリコール、 ヘキサメチレングリコール2はシクロヘキサン - 1, 4 - ジメチロールを主たるグリコール成分 とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレ フォレートはテレフタル腹のエチレングリコー ルエステル及び/又はその世重合体を放圧下加 熱して重縮合反応せしめるととによつて製造さ れている。との重縮合反応は触媒を使用すると とによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価

用するには適当な方法でない。しかもこれらの 方法では軟化点の低いポリエステルしか存られ ない。そして、との欠点は成型物、特に敬难、 フイルム等の加工時のスカムの発生及び得られ - る製品の柴斑等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点 て且つ色調の良好なポリエステルを直縮合せし める方法について鋭意研究した結果、重縮合反 **応触做としてチョンテトラブトキシドとトリメ** リット酸とを反応せしめて得られる反応生成物 を使用するととによつて上配目的を達成しゆる ことを知つた。本発明は、この知見に無いて更 に鋭意研究を重ねた暗巣完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳 育族カルポン酸のグリコールエステル及び/又 はその低重合体を重確合反応せしめてポリエス テルを製造するに咲し、重輻合反応触媒として 下紀一般式(1)

Ti (OR)4 ......(1) 〔式中、Rはアルキル茄を示す。〕 で扱わされるチタン化かとトリメリット酸、 へミメリット酸及びこれの無水物よりなる肝 から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反 応せしめて神られる反応生成物を使用すること を特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめるととによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1~4のアルキルエステル等が好きしく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルシカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン

本発明の方法において使用する重都合反応触 機は、下記一般式(I).

Ti (UR)4 .....(I)

||式中、Rはアルキル基であり、特にブロ | |ビル基又はブチル基が好ましい。 ン酸、ジフェノキシェンジカルボン酸、 月 - にドロキシェトキンダ 酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸及び/又は例えば、セパシン酸、アジピン酸、 傷 健等の二官能性脂肪族カルボン酸、 1.4 - ンクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂塊族カルボン酸又はとれらのエステル形成性誘導体で働き物えてもよい。

クリコールとはエチレンクリコールを主たる 対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、 特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。 その他テトラメチレングリコール、トリメチレ ングリコール、シクロヘキサンー 1.4 ージメタ ノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつて もよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び/又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリ

この以心におけるチタン化合物と芳香族トリカルボン酸とのモル比は広い蛇畑をとることがてきるが、チタン化合物があまりに多いと得られるボリエステルの色調や軟化点が悪化する領向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると質縮合反応が充分に進行し難くなる傾向

があるため、チョン化合物 ル に対し芳香族 トリカルボン酸を ½~ 2½~ ルの割合で使用 するのが好ましい。

とのようにして得たチョン化合物と芳香族ト リカルポン酸との反応生成物(以下芳香族トリ カルポン酸チタンと善う)は、そのまま使用し ても、またアセトン等によつて再結稍製して用 いてもよい。その使用負は、特に制版する必要 はないが、あまりに少ないと充分な重磁合反応 速度が持られず、逆にあまり多くするとおられ るポリエステルが黄色になる傾向があるので、 通用ポリエステルの原料として使用する二官能 性カルボン酸成分に対し、チタン原子換点で 0001~005モル乡、好生しくは0005~ 0.02 モル乡である。また、その弥加時明は、重解合 反応が完結する以前であれば何時でもよいが、 重縮合反応開始前から開始直後までの間に影加 するのが好ましい。特にエステル交換触媒とし ても便用するときは、エステル交換反応開始前 から開始直後までの間に上記量器加するのが好 ましい、なお、本発明の18的を逸脱しない範囲

で他の重磁合反応触媒例

特別。(53-45395 (9)

アンチモン化合物、

ンをエステル交換 R 供としても使用する場合、 そのエステル交換 R 応にも特別の条件を採用す

以下の温度に加熱して発生するグリコールを留

去するととによつて真略合反応せしめる方法が 採用される。また、芳香族トリカルポンセチタ

る必要はなく、 例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記盤の芳香族トリカルボン酸チョンを添加した反応混合物 (テレフタル酸

の 世 戦 アルキルエステルとエチレングリコール 又は これらとこれらの反応生成物との 進合物) を 常 圧、 若 干 の 加 圧 下 ( 通 常 10 kg/cal 程 度 以 下 ) 又は 若 干 の 滅 圧 下 ( 通常 50 mm HP 程 度 迄 ) 150 ~ 250 ℃ に 加 熱 し、 発生する アルコールを 留 去 することによつてエステル交換反応せしめた 後、 次いで 東紹合 反応を 完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に単官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、ァーヒドロキシブロバンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、供られるポリエステルが 実演的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能 以上の多官能性化合物を共富合せしめてもよい。

東に、必要に応じて任意の称加剤、例えば潜 色剤、使用剤、優光増白剤、安定剤、常外総吸 収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、離燃化 剤、帯電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に許然する。 実施例中の部は重量部であり、 [7] はオルソク ロロフェノールを溶媒とし、 35 でで側定して 付 た も 度 か ら 求 め た 橋 限 も 度 で あ る 。 色 調 は ボ リ マーを 留 素 気 派中 200 でで 20 分間 魚 処 濼し て 結晶 化 せ し め た 後、 そ の 表 顔 色 を カ ラーマン 社 製 ) で 側 定 示 し た 。 し 値 は 明 彦 を 信 は で 示 し た 。 し 値 は 明 彦 を 信 は で 示 し か 、 と を 示 し 、 と を 示 し 、 な 値 が (+) 側 に 大 き い 程 黄 の 度 合 が 大 き い と を 示 す 。 歌 化 点 は ペ ネ ト レーション 法 に よ り 側 定 し べ ネ ト レーション 法 に よ り 側 定 し べ ネ ト レーション 法 に よ り 側 定 し た 。

#### 実 應 例 1

#### (1) 触碟の調製

エタノール 2 5 部にトリメリット酸 0.80 部を密解した後、チタンテトラブトキシド 0.6 4 部 (トリメリット酸に対し 1/2 セル)を簡下し、空気中窓圧の F 8 0 ℃に保持して 6 0 分間反応 熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、 アセトン 1 5 部を加え、析出初を 16 5 0 戸紙を用いて炉送し、100 ℃で 2 時間乾燥せしめた。

特開票53-45395(10)

みられた反応生成物の ヤートが第1回 であり、そのチョン含有 は 11.5 順 最パーセントであつた。

#### (17) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート 970 部、エチレングリコール 640 部及び上配 H1 で得た析出物
0.20 部を境件機、精密格及びメタノール 留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140 でから 230 でに加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 3 時間で内は 230 でに達し、320 部のメタノールが留出した。

ことで安定別としてトリメチャホスフェート 0.18 部及び艶 前剤として二酸化チタン 4.65 部を 旅 加し、しか る 後 反 応 混合 物 を 攪 拌 及び エチレングリコール 留出コンデンサーを 設けた 反 応 器 に移し、 230 で か ら 285 で に 徐々に 丹 温 すると 共に 常圧か ら 1 mm Hy の 高 真空 に 圧 力を下げながら 重縮合 反応せしめた。

を称加し、更に実施例 1 一川 で得た折出物 0.20 部を加え、実施例 1 一川 と同様に重縮合反応せしめた。得られたポリマーの (7) は 0.6 4 2 、 飲化点は 2.6 2.3 ℃、色調は L 値 8.3.1 、 b 値 3.2 であつた。

### 突 施 例 3

実施例1 - (1) においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第1 長に示すように確々変える以外は、実施例1 - (1) と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物の20 部を用いて実施例1 - (1) と同様に反応せしめた。結果は第1 張に示す通りであつた。

**水 1 去** 

突験奋号	融	供	生成ポリマー特性		<u>±</u>	
		チタンテトラブ トキント(モル)	(7)	軟化点 (C)	Æ	調
					L	ь
3 – 1	3.	1	0.451	2620	8 1.5	8.1
3-2	2	1	0.652	261.8	820	3.2
3 – 3	1	1	0.648	261.8	8 1.0	3.0
3-4	0. 5	1	0.605	259.8	8 1.3	4:3
3 — 5	0.2	1	0.600	2 5 9.5	8 0.0	5.3

全 東 繭 合 反 応 時 間 3 時 30 分 で (7) 0.650 のポリマーを 労 た。 と マーの 歌 化 点 は 2 6 1.8 で 、 色 鱗 は し 値 8 2 0 、 b 順 3.1 で あつ た。

比較のため上記(1)で得た析出物の代りにチョンテトラブトキシド 0.1 7 部を使用する以外は上記(1)と同様に反応せしめた。 得られたポリマーの (7)は 0.6 0 0、色調は L 値 7 8 0、 b 値 1 0.5、软化点は 2 5 8 3 ℃であつた。

#### **要 麻 例 2**

実施例 1 ー(ロ)で用いたエステル交換反応装置にジメチルテレフタレート 970部、エチレングリコール 640部及びエステル交換触媒として能酸マンガン 0.306部を仕込み、140℃から 230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 2 時間 40 分で内温は 230℃に透し、320部のメタノールが留出した。

ことで安定剤としてトリメチルホスフェート 0.238部及び艶消剤として二酸化チタン 4.85 部

#### SE ME (97) 4

実施例 2 において、実施例 1 ー (f) で得た析出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート 0.0 2 部を添加する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。 4 られたポリマーの ( 7 ) は 0.6 4 2、軟化点は 2 6 2 9 ℃、色調は L 値 8 2 8 、 b 値 4 5 であつた。

#### 実施例5

実施例 2 にかいてエステル交換 触媒 として 便用 した酢酸マンガンの 代り に酢酸マグネシウム 0.76 部を使用し、且つ安定剤として 使用したトリメチルホスフェートの 代りに正りン酸 0.426 部を使用する 以外は 実施例 2 と同様に反応せしめた。 母られたポリマーの (7) は 0.645 、 軟化点は 2.61.9 ℃、色調は L 値 8 0.1 、 b 値 2.7 であつた。

#### 安施例 6.7

実施例 1 - H) においてトリット酸の代りにへミメリット酸(2 モル)、無水トリメリット酸(2 モル)を使用する以外は実施例 1 - H)と同様に反応せしめて夫々の析出物を B、夫々の析出物 0.20部を用いて実施例 2 と同様に反応せしめた。結果は第 2 表に示す通りであつた。

第 2 表

	! 胜	做	生成ポリマー特性			
	芳香族トリ カルポン氏	チタン化合物	(7)	軟化点 (O	色	īdi b
奖施例 6	へミメリット 酸	チタンテトラブトキント	0.638	2620	7 9.8	3.6
7	無水トリメリント酸	•	0.654	261.9	7 & 1	3.6

### 4. 図面の簡単な説明

等。群出。别人 帝人欢式会社 代理人,并理士 前 出 総 博